

УДК 537.9

**РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ КРИСТАЛЛИТОВ:  
ВКЛАД ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ШИРИНУ ОПТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ**

© 2013 г.

*Н.В. Курова*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

kurova.nv@gmail.com

*Поступила в редакцию 01.02.2013*

Проведено моделирование электронной структуры кремниевых нанокристаллов на основе методов теории функционала плотности. Исследована зависимость величины поправки к ширине запрещенной зоны, определенной двумя способами: с использованием потенциала Беке–Джонсона и в рамках приближения Касиды. Показано, что данная величина является функцией размера нанокристалла, что важно при ее использовании в расчетах оптических свойств исследуемых материалов.

*Ключевые слова:* кремний, нанокристалл, теория функционала плотности, оптическая щель.

**Введение**

В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке оптоэлектронных приборов на основе квантово-размерных структур. В частности, большой интерес представляет использование кремния в качестве ключевого элемента при создании светоизлучающих приборов. Ранее его применение в оптоэлектронике было затруднено в связи с фундаментальной особенностью его энергетической зонной структуры – ее непрямозонностью, препятствующей эффективному излучению фотонов. Однако благодаря бурному развитию нанотехнологий все чаще предпринимаются попытки получения эффективных источников излучения на основе кремниевых наноструктур. В качестве одного из возможных решений проблемы было предложено использование кремниевых нанокристаллов (квантовых точек) с размерами порядка нескольких нанометров. В них за счет полного трехмерного ограничения движения носителей заряда проявляется сравнительно интенсивное излучение в красном и ближнем ИК-диапазонах спектра. Как следует из расчетов [1] и измерений [2], значения скорости излучательной электронно-дырочной рекомбинации в кремниевых кристаллитах варьируются в пределах  $10^5 - 5 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$  для нанокристаллов с размерами от 2 до 5 – 6 нм, что говорит о возможности их использования при конструировании оптоэлектронных приборов.

Как следствие нарастающего интереса к получению различных низкоразмерных структур, в том числе кремниевых нанокристаллов, и исследованию их свойств, в настоящее время ве-

дется активный поиск и разработка эффективных методов анализа электронной структуры материалов, содержащих квантово-размерные элементы. Одним из наиболее мощных теоретических подходов к изучению энергетических характеристик не только низкоразмерных, но и объемных систем является метод теории функционала плотности (DFT). В основе этого подхода лежит самосогласованный расчет электронной плотности исследуемой системы с помощью уравнений, сформулированных в работах Хоэнберга, Кона и Шэма [3, 4], что приводит к достаточно громоздким вычислениям. Тем не менее DFT год от года позволяет решать все более объемные задачи и получает все большее распространение благодаря возможности эффективного использования суперкомпьютерных комплексов посредством применения распределенных многопроцессорных вычислений с применением таких технологий, как MPI и CUDA. Для проведения подобных расчетов разработаны различные программные пакеты, реализующие метод DFT и поддерживающие стандартные технологии параллельного программирования, к примеру, такие как WIEN2k [5] и OCTOPUS [6], на основе которых были проведены расчеты в данной работе.

К настоящему времени существует ряд работ, в которых обсуждается электронный спектр кремниевых нанокристаллов, найденный в рамках теории Кона–Шэма. Как правило, рассматриваются два различных типа нанокристаллического интерфейса. В одном случае предполагается, что все оборванные связи на границе нанокристалла насыщены водородом, а сам нанокристалл находится в вакууме. В дру-

гом случае окружением нанокристалла служит оксидная диэлектрическая матрица, например  $\text{SiO}_2$ . В обоих случаях вакуум или оксидная матрица формируют для электронов в нанокристалле так называемый потенциал конфайнмента, препятствующий выходу носителей за пределы нанокристалла.

Как показывают расчеты, выполненные в работах [7–10], увеличение размера нанокристалла приводит к уменьшению влияния потенциала конфайнмента на распределение электронных уровней, а также к уменьшению ширины оптической щели, которая в пределе больших радиусов стремится к значению запрещенной зоны объемного кремния, что и наблюдается в эксперименте [11]. Однако данные расчеты проводились для нанокластеров кремния с размерами либо порядка 50 нм [10], либо 0.8 – 1.6 нм [7], в то время как в экспериментах чаще всего приходится иметь дело с кристаллитами, чьи размеры, в основном, варьируются в пределах 1 – 6 нм.

В данной работе был проведен расчет электронной структуры нанокристаллов кремния с размерами от 1 до 2 нм, на границе которых оборванные связи насыщены водородом. Определена ширина оптической щели нанокристаллов, и проанализированы различные варианты ее корректировки, необходимость которой связана с хорошо известной проблемой точного вычисления ширины запрещенной зоны в рамках теории Кона–Шэма.

### Модель и метод расчета

Для моделирования структуры кремниевых нанокристаллов были использованы суперъячейки  $4 \times 4 \times 4$  и  $5 \times 5 \times 5$  (размеры указаны в периодах решетки). Атомы, формирующие нанокластер, определялись из условия попадания в объем, задаваемый неким характерным размером, который варьировался в пределах от одного до двух нанометров. Полученные таким образом нанокристаллы содержали 29, 35, 87, 123, 163 и 211 атомов кремния соответственно. Суперъячейки  $4 \times 4 \times 4$  применялись для моделирования структуры нанокристаллов диаметрами 1 и 1.2 нм, в то время как для больших кристаллитов была использована суперъячейка  $5 \times 5 \times 5$ . Размер последней выбирался так, чтобы впоследствии можно было считать нанокристаллы изолированными, то есть полагать, что взаимодействие между нанокристаллами, находящимися в соседних ячейках, слабо влияет на их электронную структуру и свойства. На рис. 1 показан нанокристалл размером 1.8 нм, содержащий 163 атома кремния.

Расчет электронной структуры полученных нанокластеров был проведен в рамках теории функционала плотности с использованием двух программных пакетов – WIEN2k и OSTOPUS. Использование не одной, а двух программ было вызвано в первую очередь необходимостью проверки и подтверждения получаемых результатов, а также возможностью применения различных методов к определению ширины оптической щели нанокристаллов, поскольку, как известно, в теории Кона–Шэма существует проблема корректности ее описания.

Программный комплекс WIEN2k реализует метод DFT, предполагающий самосогласованный процесс минимизации полной энергии системы, с использованием базиса линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW). Базис FLAPW строится следующим образом: элементарная ячейка разделяется на неперекрывающиеся атомные сферы (центр которых совпадает с координатами расположения атомов в ячейке) и область вне этих сфер, где волновая функция представляется в виде разложения по сферическим функциям и плоским волнам соответственно. Принципиальным моментом здесь является то, что весь расчет производится в  $\mathbf{k}$ -пространстве, что дает возможность вначале немного упростить систему, используя операции симметрии. При этом на границе суперъячейки на волновую функцию накладываются граничные условия Борна–Кармана.

Прежде чем переходить к расчетам электронной структуры нанокристалла, была выполнена оптимизация геометрии структуры так, чтобы силы, действующие на атомы со стороны всей системы, не превышали  $0.1 \text{ эВ}/\text{Å}$ . Затем в рамках обобщенного градиентного приближения (DFT-GGA) [12] было проведено определение основного состояния квантовой точки.

Известно, что теория Кона–Шэма, в силу своей формулировки как задачи на собственные

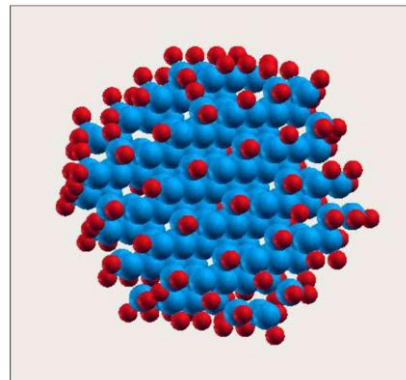


Рис. 1. Модель нанокристалла размером 1.8 нм, оборванные связи на поверхности которого пассивированы водородом. Атомы кремния обозначены большими шарами, водорода – малыми

векторы и собственные значения системы не взаимодействующих частиц, находящихся в некотором эффективном поле, не дает правильного значения ширины оптической щели рассчитываемых структур. Обычно ее величина полагается равной разнице энергий нижнего незаполненного и верхнего заполненного состояний (НОМО-LUMO gap), что отличается от прямого определения ширины оптической щели как разности между энергиями ионизации и сродства к электрону. В работе [13] было показано, что эта разница может быть учтена отдельно как поправка:

$$E_g = \varepsilon_g + \Delta_{XC}, \quad (1)$$

где  $E_g$  – ширина оптической щели,  $\varepsilon_g$  – НОМО-LUMO-щель,  $\Delta_{XC}$  – обменно-корреляционная поправка.

Учет этой поправки может быть реализован при самосогласованном решении уравнения Бете–Солпитера на функцию Грина, что, однако, реализуется лишь численно и требует достаточно большого количества времени. В программном комплексе WIEN2k реализован подход, основанный на работе [14], изначально разработанный для объемных материалов, – после окончания самосогласованного цикла осуществляется еще один цикл, в котором вместо потенциала GGA используется потенциал Беке–Джонсона (BJ), позволяющий учесть необходимый скачок обменно-корреляционного потенциала, не учитываемого при формулировании DFT как теории не взаимодействующих частиц. В качестве проверки был проведен расчет ширины запрещенной зоны объемного кремния в рамках GGA-DFT, что привело к значению 0.65 эВ, а также с использованием модифицированного потенциала BJ, что привело к ее уширению до значения 1.21 эВ, что довольно

близко к значению, определяемому экспериментально (1.17 эВ при нулевой температуре). В случае квантовых точек был проведен расчет основного состояния системы, а затем к получившейся ширине оптической щели была добавлена поправка, соответствующая значению, полученному для объемного кремния (рис. 2).

Программный комплекс OSTOPUS также реализует метод функционала плотности в базе LAPW, однако весь расчет идет в реальном пространстве, что намного упрощает применение граничного условия, в качестве которого выбирается равенство нулю волновой функции на границе нанокристалла. Поэтому расчет производится не во всей суперъячейке, а только в области, занятой нанокристаллом. Поправка к ширине НОМО-LUMO-щели в данном случае определяется напрямую с использованием приближения Касиды [15]. Данный метод был разработан в рамках теории линейного отклика и может быть применен в силу своей формулировки лишь к системам, имеющим конечные размеры. В его основе лежит определение коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ , который можно представить в виде суперпозиции вкладов от всех состояний, причем в знаменателе каждого слагаемого стоит величина, отвечающая разнице энергий между соответствующими уровнями:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

где  $f_I$  – силы осцилляторов.

Такое описание, при условии, что значения энергий электронных уровней уже были получены ранее в рамках DFT, далее сводится к задаче на собственные векторы и собственные значения, задающие частоты оптических переходов в системе, а значит, и определяющие ширину оптической щели [15].

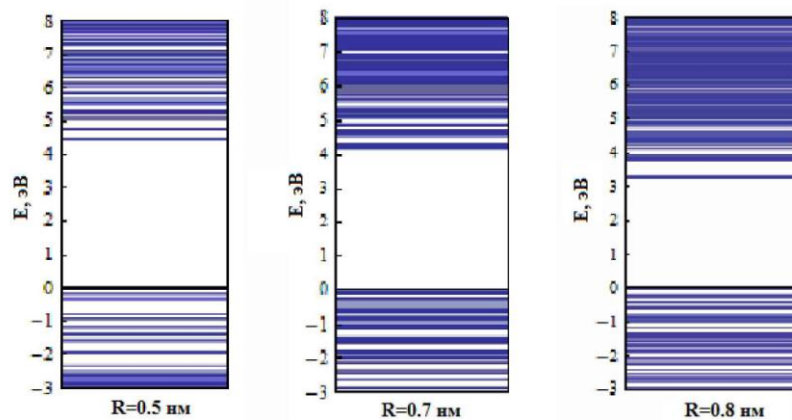


Рис. 2. Электронная структура кремниевых нанокристаллов с размерами от 0,5, 0,7 и 0,8 нм, рассчитанная с помощью WIEN2k, поправка к ширине запрещенной зоны равна 0,61 эВ. Уровень отсчета энергии совпадает с верхним заполненным уровнем (потолок валентной зоны)

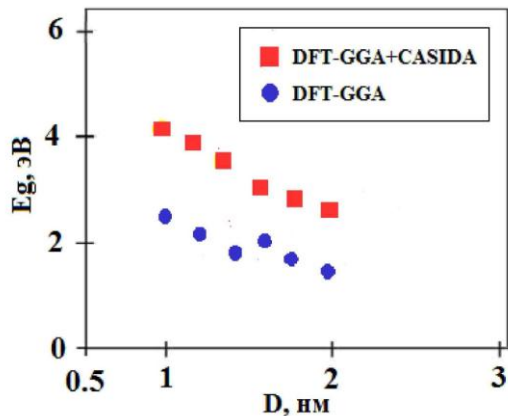


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  кремниевых нанокристаллов от диаметра  $D$ , рассчитанная с помощью OSTOPUS

### Анализ полученных результатов

На рис. 2 представлены результаты расчетов электронной структуры кремниевых нанокластеров с размерами от 1, 1.4, 1.6 нм в рамках WIEN2k с учетом поправки к ширине запрещенной зоны, равной 0.61 эВ. Влияние квантового конфайнмента на положение энергетических уровней хорошо видно для данных нанокристаллов – ширина НОМО-LUMO-щели увеличивается с уменьшением диаметра нанокристалла, что находится в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями, говорящими о том, что при увеличении размера нанокристалла ширина оптической щели должна сходиться к ширине запрещенной зоны объемного кремния. На рис. 3 приведены спектры нанокристаллов, полученные с помощью программы OSTOPUS, и с учетом поправки к ширине НОМО-LUMO-щели. Кругами обозначены данные расчетов DFT-GGA, кубиками – DFT-GGA+Casida.

Стоит отметить, что, как и в предыдущем случае, величина оптической щели существенно увеличивается при учете поправки, однако ее значение монотонно меняется от 2.4 до 1.5 эВ при изменении диаметра нанокристалла, а не остается постоянным, как это предполагалось при использовании программы WIEN2k. Данный факт объясняется тем, что с изменением размера квантовой точки происходит и существенное изменение обменно-корреляционного потенциала, который, фактически, и определяет величину данной поправки. На рис. 4 приведено сравнение с результатами, полученными ранее другими группами в работах [16–20].

Так, в [16–19] поправка рассчитывалась методом  $\Delta$ SCF и считалась постоянной для различных размеров, а в [20] была учтена при решении уравнения на функцию Грина. Видно,

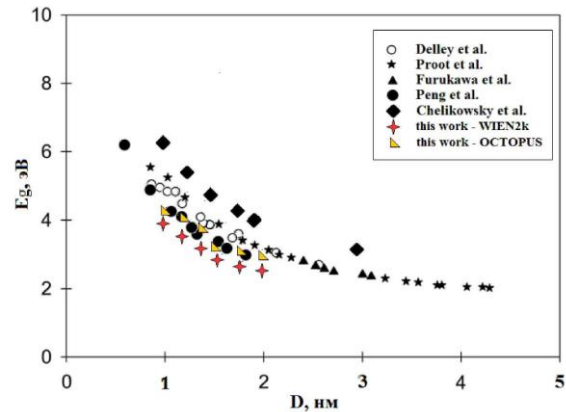


Рис. 4. Зависимость ширины оптической щели от размера нанокристалла. Приведены также аналогичные данные, полученные ранее в работах [16–20]

что значения ширин запрещенных зон достаточно хорошо согласуются между собой. Стоит отметить также, что, несмотря на применение в программе WIEN2k модельного обменно-корреляционного потенциала, который, строго говоря, в полной мере не описывает зависимости ширины оптической щели от диаметра, полученные значения могут быть использованы в качестве хорошей оценки.

### Заключение

В данной работе проведен сравнительный анализ двух подходов, базирующихся на использовании программных комплексов WIEN2k и OSTOPUS, при моделировании электронной структуры кремниевых нанокристаллов с размерами от 1 до 2 нм из первых принципов. Как показывают результаты расчетов, спектры нанокристаллов, рассчитанные этими двумя методами, очень схожи, а значения ширины оптической щели хорошо согласуются с результатами, полученными ранее другими группами. Следует, однако, отметить тот принципиальный момент, что обменно-корреляционная поправка к ширине запрещенной зоны также становится функцией размера квантовой точки. Это обстоятельство может быть расценено как весомый аргумент в пользу применения пакета OSTOPUS при расчетах электронной структуры нанокристаллов.

*Работа была поддержана РФФИ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 07.514.11.4147).*

### Список литературы

1. Hybertsen M.S. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1514–1517.

2. Kanemitsu Y. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 13515–13520.
3. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864–B871.
4. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133–A1138.
5. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 2001.
6. Andrade X. et al. // J. Phys.: Cond. Matt. 2012. V. 24. P. 233202.
7. Seino K., Bechstedt F., Kroll P. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 135702.
8. Guerra R., Marii I., Magri R. et al. Silicon // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 155320–155329.
9. Pulchi O., Degoli E., Iori F. et al. // Superlattices and Microstructures. 2010. V. 47. P. 178.
10. Al-Douri Y., Khenata R., Reshak A.H. // Solar Energy. 2011. V. 85. P. 2283–2287.
11. Heitmann J., Muller F., Yi L., Zacharias M. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 195309-1–195309-7.
12. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
13. Johnson K.A., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15548–15556.
14. Koller D., Tran F., Blaha P. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 195134–195144.
15. Casida M.E. // Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory / Ed. by Seminario. Elsevier Science, Amsterdam. 1996. V. 4. P. 391–439.
16. Delley B., Steigmeier E.F. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 1397–1400.
17. Proot J.P., Delerue C., Allan G. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 1948–1950.
18. Furukawa S., Miyasato T. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 5726–5729.
19. Peng X.-H., Ganti S., Alizadeh A. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 035339-1–035339-5.
20. Melnikov D.V., Chelikowsky J.R. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 113305-1–113305-4.

**ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS OF SILICON CRYSTALLITES:  
EXCHANGE-CORRELATION CONTRIBUTION TO THE OPTICAL GAP WIDTH**

*N.V. Kurova*

The electronic structure of silicon nanocrystals has been simulated on the basis of the density functional theory. The correction value to the band gap width has been studied by two methods: using the Becke-Johnson potential and Casida's approach. This value is shown to be a function of nanocrystal size, which is very important when it is used in the calculations of optical properties of the materials.

*Keywords:* silicon, nanocrystal, density functional theory, optical gap.